

УДК 531

М. А. Шилов^{1,2}, С. В. Фомин², А. А. Бритова¹, П. В. Королев²

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

¹Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина,
ул. Рабфаковская, д. 34, 153003 Иваново, Россия. E-mail: Mshilov@yandex.ru

²Вятский государственный университет, ул. Московская, д. 36, 610000 Киров, Россия

В работе исследованы физико-механические свойства резин на основе каучуков СКИ-3 и СКС-30-АРКМ-15, армированных гибридным наполнителем технический углерод/углеродные нанотрубки (ТУ/УНТ). Эластичность, твердость и прочность определяли по стандартным методикам, представленным в ГОСТ. Содержание углеродных нанотрубок в резиновых смесях составляло 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. По данным экспериментов установлено, что введение мастербатчей ТУ/УНТ в структуру обеих исследованных резин снижает их эластичность и повышает твердость по Шору А. При одноосном растяжении испытанных резин установлено, что наличие в структуре резины наноструктурированного наполнителя ТУ/УНТ приводит к увеличению условной прочности для резины на основе СКИ-3 на 19,6 %, а на основе СКС-30-АРКМ-15 – 22,5 %. Следовательно, использование наноструктур ТУ/УНТ в качестве наполнителя для резин является перспективным методом улучшения их эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: эластичность, твердость, прочность, технический углерод, углеродные нанотрубки.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.93

М. А. Shilov^{1,2}, S. V. Fomin², A. A. Britova¹, P. V. Korolev²

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF RUBBERS REINFORCED BY CARBON NANOSTRUCTURED COMPONENTS

¹Ivanovo State Power University named after V. I. Lenin,
34 Rabfakovskaya St., Ivanovo, 153003, Russia. E-mail: Mshilov@yandex.ru

²Vyatka State University, 36 Moskovskaya St., Kirov, 610000, Russia

The work presents investigation results of physical and mechanical properties of rubber mixtures based on SKI-3 and SKS-30-ARKM-15 rubbers reinforced with hybrid filler carbon black/carbon nanotubes (CB/CNT). Elasticity, hardness and strength were measured according to standard procedures presented in GOST. The content of the carbon nanotubes in rubber mixtures was 0,5 wt. %. parts per 100 wt. parts of rubber. According to experiments, it was found that the introduction of CB/CNT masterbatches into the structure of both investigated rubbers reduces their elasticity and increases Shore A hardness. During uniaxial tension of the tested rubbers, it was found that the presence of the nanostructured CB/CNT filler in the rubber structure leads to an increase in the nominal strength for SKI-3-based rubber by 19,6 %, and on SKS-30-ARKM-15 by 22,5 %. Therefore, the use of CB/CNT nanostructures as a rubber filler is a promising method of improving rubber performance characteristics.

Key words: elasticity, hardness, tensile strength, carbon black, carbon nanotubes.

Введение

Эластомеры используются в качестве технического материала почти 150 лет. Согласно ASTM D 1566-00 (ASTM, 2000), эластомер является материалом, способным к восстановлению после снятия больших деформаций, нерастворимым (но может набухать) в кипящем растворителе [1, 2]. Они обладают множеством уникальных свойств: низким модулем упругости, высоким процентом удлинения вплоть до разрушения, что делает механическую обработку эластомеров проблематичной, низкой теплопроводностью и т.д. При воздействии на эластомерные образцы циклической нагрузкой они проявляют значительный гистерезис, что способствует их способности к поглощению энергии. Использование этих уникальных свойств привело к тому, что многие отрасли промышленности приняли эластомеры для производства широкого ассортимента продукции: шины, пружины, амортизаторы, шумопоглощающие и вибропоглощающие устройства, уплотнения, защитные элементы от коррозии и истирания, электрические и тепловые изоляторы. В настоящее время современное производство направлено на управление различными свойствами эластомерных

материалов [2, 3, 4]. В качестве управляемого элемента используют углеродные наноструктуры [3]. По своим свойствам такие соединения являются потенциально мезогенными [5]. Введение в состав эластомеров таких наноструктур, как углеродные нанотрубки (УНТ), позволяет повысить их стабильность [4, 6]. В работе [7] показано, что изгибная жесткость нелинейно меняется с диаметром и длиной УНТ. В работах группы ученых под руководством А.С. Сонины представлены результаты [8], свидетельствующие о проявлении УНТ свойств, характерных для минеральных жидких кристаллов. Как показано выше, модификация материалов углеродными наноструктурами является перспективным направлением исследований. Исходя из этого, целью настоящей работы явилось определение физико-механических свойств стандартных резин, армированных углеродными нанотрубками при одноосном растяжении.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых материалов использованы резиновые смеси на основе каучуков *бутадиен-стирольного* (СКС-30-АРКМ-15) и *изопренового* (СКИ-3), состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Рецепт резиновой смеси на основе СКИ-3 и СКС-30-АРКМ-15.

Table 1. Formula of a rubber mixture based on SKI-3 and SKS-30-ARKM-15

Компонент	Масс. ч.	Масс. %
СКИ-3	100,00	61,88
Сера	1,00	0,62
Альтакс	0,60	0,37
Дифенилгуанидин	3,00	1,86
Оксид цинка	5,00	3,09
Стеариновая кислота	2,00	1,24
Тех. Углерод N220	25,00	15,47
Тех. Углерод N550	25,00	15,47
Итого:		100,00
СКС-30-АРКМ-15	100,00	61,88
Сера	2,00	1,24
Альтакс	1,50	0,93
Дифенилгуанидин	0,30	0,19
Оксид цинка	5,00	3,11
Стеариновая кислота	2,00	1,24
Тех. Углерод N220	25,00	15,55
Тех. Углерод N550	25,00	15,55
Итого:		100,00

В качестве армирующего элемента использован гибридный наполнитель технический углерод/углеродные нанотрубки [9], где показан синергетический эффект от его введения. Резину получали по методике, представленной в работах [9, 10].

Измерения проводили при комнатной температуре. Экспериментальные испытания на эластичность проводили по методике, представленной в ГОСТ 27110-86 (СТ СЭВ 108-85), на упругомере УМР-2 типа Шоба. Определение твердости проводили по методу Шора А в соответствии с ГОСТ 263-75 и ГОСТ 20418-75 с помощью твердомера ТМ-2. Определение упругих свойств для каждого типа резины реализовывали по нескольким режимам испытаний, проводимых на автоматизированной разрывной машине *Sumadzu*, серии AG-X (рис. 1) по стандартной методике.

Резиновый образец, используемый в одноосном испытании на растяжение, имеет форму гантели, как показано на рис. 2. В соответствии с DIN 53504 параметры, определяющие геометрию, должны соответствовать одной из следующих категорий, представленных на рис. 2.

В таблице 2 подробно описаны геометрические параметры, определяющие геометрию гантели в соответствии с DIN 53504. В нашем тесте образец резины соответствует S 2.



Рис. 1. Разрывная машина *Sumadzu* серии AG-X

Fig. 1. Tensile testing machine *Sumadzu* AG-X

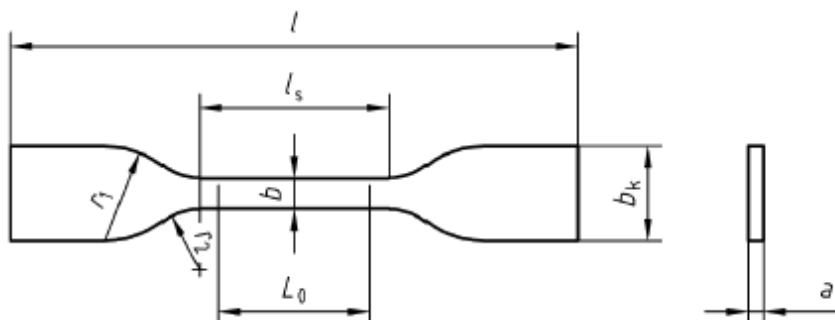


Рис. 2. Геометрия гантели в соответствии с DIN 53504

Fig. 2. Geometry of a dumb-bell according to DIN 53504

Таблица 2. Геометрические параметры резиновых образцов в соответствии с DIN 53504

Table 2. Geometrical parameters of rubber samples according to DIN 53504

Параметр	Гантеля				
	S1	S1A	S2	S3	S3A
Общая длина l , мм	115	100	75	35	50
Ширина головки гантели b_k , мм	25	25	12,5	6	8,5
Длина шейки l_s , мм	33	25	25	12	16
Ширина шейки b , мм	6	5	4	2	4
Внутренний радиус перехода r_1 , мм	25	20	12,5	3	10
Внешний радиус перехода r_2 , мм	14	11	8	3	7,5
Толщина a , мм	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$
Исходная длина образца l_0 , мм	25	25	20	10	10

Эксперимент

Механическая энергия, затраченная на деформацию, возвращается при разгрузке образца благодаря обратимости деформации. Однако возвращенная упругая энергия меньше затраченной, поэтому часть механической энергии необратимо рассеивается в виде тепловой из-за процессов внутреннего трения в материале. Эластичность резины, или ее упруго эластические свойства, характеризуются показателем полезной упругости – отношением возвращенной (полезной) работы к затраченной (в %). Наиболее быстро и точно эластичность резины определяют на приборе типа Шоба. Испытание на эластичность заключается в ударе по образцу бойком маятника, падающего с определенной высоты, и замере величины процентного отношения высоты его отскока к высоте падения. Подробнее описание метода представлено в ГОСТ 27110-86 (СТ СЭВ 108-85).

Твердость резин характеризуют сопротивлением испытываемого образца материала давлению в него инденторов (наконечников) различной формы и размеров. Показатель твердости зависит от большого числа факторов: продолжительности действия нагрузки, жесткости опоры под образцом, размеров и формы индентора, силы трения между поверхностями индентора и образца, формы образца, температуры испытаний. Поэтому

определение показателя твердости следует проводить в строго регламентированных условиях.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что введение в состав резин на основе каучуков СКИ-3 и СКС-30-АРКМ-15 углеродных наноструктур – технический углерод/углеродные нанотрубки (ТУ/УНТ) снижает эластичность резины (табл. 3) на 17 % и повышает твердость по Шору А на 12 %. По нашему мнению, это связано с наличием наполнителя (ТУ/УНТ), который встраивается в структуру резины и снижает величину высокоэластичности за счет связывания молекул эластомера. Однако его введение оказывает и положительное влияние на систему. Снижение эластичности резины одновременно связано и с повышением ее твердости. Это показатель является существенным при практическом использовании резин. Увеличение этого показателя связано с наличием наполнителя ТУ/УНТ. Длинные молекулы ТУ/УНТ, как было показано ранее [7], обладают высоким аспектным отношением (AR), что и приводит к увеличению твердости по Шору А.

Одной из основных эксплуатационных характеристик резин является прочность. Внешнее воздействие, вызывающее напряжения, приводит к разрушению резин и имеет релаксационный характер.

Таблица 3. Средняя эластичность по отскоку и твердость по Шору А для резин на основе СКИ-3 и СКС-30-АРКМ-15 и их систем с ТУ/УНТ

Table 3. Average springback elasticity and Shore A hardness for rubbers based on SKI-3 and SKS-30-ARKM-15 and their CB/CNT systems

Тип образца	Средняя эластичность по отскоку \bar{x} , %	Твердость по Шору А, \bar{y} , усл. ед.
СКИ-3	42	67
СКИ-3+ТУ/УНТ	35	75
СКС-30-АРКМ-15	33	62
СКС-30-АРКМ-15+ТУ/УНТ	28	69

Самый опасный вид деформации, приводящий к разрушению, является растяжением, поэтому прочностные свойства определяли в условиях простого растяжения и фиксированной скорости. В

качестве примера на (рис. 3) приведены фотографии одноосного растяжения.

Экспериментальные данные представлены в таблице 4.

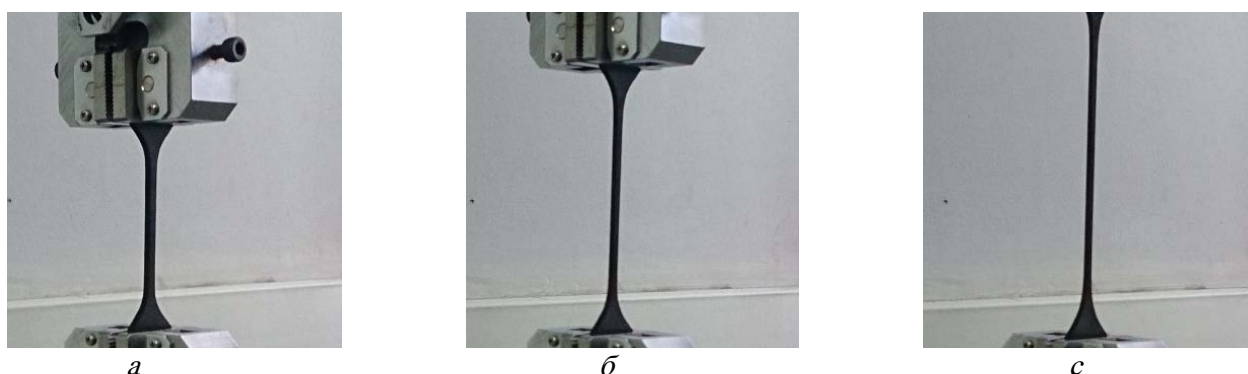


Рис. 3. Относительное удлинение образца: а – 0 %, б – 30 %, с – 60 %

Fig. 3. Relative sample elongation: a – 0 %, b – 30 %, c – 60 %

Таблица 4. Прочностные характеристики резин на основе СКИ-3 и СКС-30-АРМК-15 и их систем с ТУ/УНТ

Table 4. Tensile strength characteristics of rubbers based on SKI-3 and SKS-30-ARKM-15 and their CB/CNT systems

Тип образца	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
СКИ-3	31,15	811
СКИ-3+ТУ/УНТ	37,26	795
СКС-30-АРМК-15	27,45	721
СКС-30-АРМК-15+ТУ/УНТ	33,63	693

Как показали эксперименты, прочность системы СКИ-3+ТУ/УНТ на 19,6 % выше, чем у исходной резины, а для системы СКС-30-АРМК-15+ТУ/УНТ – 22,5 %. Эти данные свидетельствуют о том, что углеродные системы ТУ/УНТ оказывают влияние на подвижность макромолекул и на образование в результате вулканизации новых связей поперечных связей. Характер изменения прочностных свойств резин, содержащих добавку ТУ/УНТ, возможно, обусловлен аспектным отношением вводимых УНТ. Следует отметить, что в добавке содержится ТУ, который может играть роль сухой смазки, облегчая тем самым перемещение сегментов макромолекул относительно друг друга.

Выводы

Таким образом, на основании проведенных исследований определены твердость по Шору А, эластичность по отскоку, условная прочность и относительное удлинение при одноосном растяжении. Введение в рецептуру резиновой смеси на

основе каучуков СКИ-3 и СКС-30-АРМК-15 наноструктурированной добавки позволяет получить резины с улучшенными упруго-прочностными показателями. В дальнейшем планируется определение сопротивления резин истиранию при скольжении.

Список литературы / References

1. Klueppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales. *Adv. Pol. Sci.*, 2003, **164**, 1–86.
2. Gruber T.C., Zerda T.W. 3D morphological characterization of carbon-black aggregates using transmission electron microscopy. *Rubb. Chem. Technol.*, 1994, **67** (2), 280–287.
3. Fukahori Y. Carbon black reinforcement of rubber (1): general rules of reinforcement. *Int. Polym. Sci. Technol.*, 2004, **31** (8), 11–17.
4. Никулин С. С., Пугачева И. Н., Черных О. Н. Композиционные материалы на основе бутадиенстирольных каучуков. М. : Академия Естествознания, 2008. 145 с. [Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Chernikh O.N. Composite materials based on styrene-

- butadiene rubber. Moscow : Publisher «Akademiya Estestvoznaniya», 2008, 145 p. (in Russ.).
5. Фокин Д. С. Физико-химические свойства и применение мезогенных производных фенилбензоата, азо- и азоксибензолов с полярными терминальными заместителями: автореф. дисс. канд. хим. наук. Иваново : Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2011. 16 с. [Fokin D.S. Physical and chemical properties and application of mesogene derivatives of the phenylbenzoate, azo- and azoxybenzene with polar terminal substituents. PhD abstract of a thesis (Chem.). Ivanovo : Ivanovo State University of Chemistry of Technology, 2011. 16 p. (in Russ.).]
 6. Ntziachristos L., Boulter P. Road vehicle tyre and brake wear. Road surface wear / EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook. Copenhagen, European Environment Agency, 2009, Part B, 32 p.
 7. Шилов М. А., Смирнова А. И., Столбов Д. Н., Усольцева Н. В. Моделирование деформационных процессов углеродных нанотрубок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 85–91. [Shilov M.A., Smirnova A.I., Stolbov D.N., Usol'tseva N.V. Modelling of deformation processes of carbon nanotubes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 85–91 (in Russ.).
DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.85].
 8. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В., Голованов А. В. Жидкие кристаллы соединений углерода // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 3. С. 5–28. [Sonin A.S., Churochkin N.A., Kaznacheev A.V., Golovanov A.V. Liquid crystals of carbon compounds. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (3), 5–28 (in Russ.).
DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.5].
 9. Мансурова И. А., Бурков А. А., Шилов И. Б., Долгий Э. О., Белозеров В. С., Хусаинов А. Д. Влияние гибридного наполнителя технический углерод/углеродные нанотрубки на релаксационное поведение вулканизатов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62, вып. 11. С. 106–111. [Mansurova I.A., Burkov A.A., Shilov I.B., Dolgiy E.O., Belozеров V.S., Khousainov A.D. Effect of hybrid carbon black/carbon nanotubes filler on vulcanizates relaxation behavior. *Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. i Khim. Tekhnol.*, 2019, **62** (11), 106–111 (in Russ.).
DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5979].
 10. Мансурова И. А., Бурков А. А., Исупова О. Ю., Заграй И. А., Хлебов А. Г., Дурнев Е. А., Гаврилов К. Е. Функционализация углеродных нанотрубок техническим углеродом или полимерами для модификации динамических механических свойств резин // *Перспективные материалы*. 2017. Вып. 8. С. 69–80 [Mansurova I., Burkov A., Isupova O., Zagrai I., Khlebov A., Durnev E., Gavrilov K. Functionalization of carbon nanotubes by carbon black or polymers to modify the dynamic mechanical properties of rubber. *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2017, **8**, 69–80 (in Russ.).]

Поступила 2.11.2020 г.

Received 2.11.2020

Принята 27.11.2020 г.

Accepted 27.11.2020